

특2001-0053167

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> C09K 3/14	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2001-0053167 2001년06월25일
(21) 출원번호	10-2000-7014742	
(22) 출원일자	2000년12월23일	
번역문제출일자	2000년12월23일	
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/14556	(87) 국제공개번호 WO 2000/00561
(86) 국제출원출원일자	1999년06월25일	(87) 국제공개일자 2000년01월06일
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 가나 감비아 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 남아프리카 가나 감비아 크로아티아 인도 시에라리온 인도네시아 유고슬라비아 짐바브웨 그레나다	
(30) 우선권주장	09/105,065 1998년06월26일 미국(US)	
(71) 출원인	캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션 에이취. 캐롤 번스타인	
(72) 발명자	미국 60504 일리노이주 오토라 노쓰 코몬스 드라이브 870 카우프만, 블라스타, 브루식 미국60134일리노이주제네바미스톤애비뉴721 키슬러,로드니,썸. 미국95032캘리포니아주로스자토스포리스트힐드라이브149 왕,슈민 미국60563일리노이주네이퍼빌다코타썸1006	
(74) 대리인	장수길, 김영	

심사청구 : 없음

(54) 구리/탄탈륨 기판에 유용한 화학 기계적 연마용 슬러리

요약

본 발명은 연마제, 산화제, 착화제, 막형성제 및 유기 아미노 화합물을 포함하는 제1 CMP 슬러리, 연마제, 산화제 및 아세트산을 포함하며 산화제 대 아세트산의 중량비가 10 이상인 제2 연마용 슬러리, 및 구리를 함유하는 기판 및 탄탈륨 또는 질화탄탈륨, 또는 탄탈륨 및 질화탄탈륨을 모두 함유하는 기판을 순차적으로 연마시키기 위하여 제1 및 제2 연마용 슬러리를 사용하는 방법에 관한 것이다.

색인어

구리/탄탈륨 기판, 화학 기계적 연마용 슬러리

명세서

기술분야

본 발명은 구리 부분 및 탄탈륨 부분을 포함하는 기판을 연마시키는 데 차례로 사용되는 경우 유용한 화

학 기계적 연마용 슬러리에 관한 것이다. 본 발명에는 연마제, 산화제, 착화제 및 1종 이상의 유기 아미노 화합물을 포함하는 제1 화학 기계적 연마용 슬러리가 포함된다. 본 발명에는 연마제, 산화제 및 착화제를 포함하며 산화제 대 착화제의 중량비가 15보다 큰 제2 화학 기계적 연마용 슬러리가 포함된다. 본 발명에는 구리 부분 및 탄탈을 부분 포함하는 기판을 순차적으로 연마시키기 위하여 제1 및 제2 화학 기계적 연마용 슬러리를 사용하는 방법도 포함된다.

#### 배경기술

집적 회로는 실리콘 기판 내에 또는 기판 상에 형성된 수백만개의 능동 소자들로 이루어져 있다. 처음에는 서로 분리되어 있는 능동 소자들이 접속되어 기능성 회로 및 부재를 형성한다. 이 소자들은 다층 배선을 사용하여 접속된다. 배선 구조는 보통 제1 금속화층, 배선층, 제2 금속화층 및 경우에 따라 제3 금속화층 및 후속 금속화층을 갖는다. 실리콘 기판 또는 웰(well) 내에 있는 각각의 금속화층을 전기적으로 절연시키기 위해서는 존입 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 및 비존입 이산화규소같은 절연 유전체 또는 저-κ 유전체 절화탄탈를 사용한다. 각각의 배선층들은 금속화 비아를 사용하여 전기적으로 접속시킨다. 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제5,741,626호는 유전체 절화탄탈를 층을 제조하는 방법을 기재하고 있다.

유사한 방식으로, 웰에 형성된 배선층과 소자간에 전기적 접속을 형성하기 위해서는 금속 콘택트를 사용하는 금속 비아 및 콘택트는 티타늄(Ti), 질화티타늄(TiN), 탄탈(Ta), 알루미늄 구리(Al-Cu), 알루미늄 구리(AI-Si), 구리(Cu), 텅스텐(W) 및 그의 조합을 비롯한 각종 금속 및 합금으로 충전될 수 있다. 금속 비아 및 콘택트는 일반적으로 금속층을 SiO<sub>2</sub> 기판에 부착시키기 위해 질화티타늄(TiN), 티타늄(Ti), 탄탈(Ta), 질화탄탈(TaN) 및 그의 조합과 같은 접착층을 사용한다. 콘택트 층에서, 접착층은 충전된 금속과 SiO<sub>2</sub>가 반응하는 것을 막기 위한 확산 배리어로 작용한다.

반도체를 제조하는 한 방법에서는, 블랭킷 금속 침착 후 화학 기계적 연마(CMP) 단계에 의해 금속화 비아 또는 콘택트를 형성한다. 통상적인 방법에서는, 절연 유전체(ILD)를 통과해서 배선 또는 반도체 기판까지 비아 홀을 에칭시킨다. 그 다음, 질화탄탈를 및(또는) 탄탈과 같은 얇은 접착층을 일반적으로 ILD 위에 형성시켜 에칭된 비아 홀로 보낸다. 그 후, 금속막을 접착층 위 및 비아 홀에 블랭킷 침착시킨다. 비아 홀이 블랭킷 침착된 금속으로 가득할 때까지 침착을 계속한다. 마지막으로, 화학 기계적 연마(CMP)에 의해 과잉의 금속을 제거하여 금속 비아를 형성한다. 비아의 제조 방법 및(또는) CMP가 미국 특허 제4,671,851호, 제4,910,155호 및 제4,944,836호에 개시되어 있다.

통상적인 화학 기계적 연마 공정에서는 기판을 회전하는 연마 패드와 직접적으로 접촉시킨다. 운반체는 기판의 뒷쪽에서 압력을 가한다. 연마 공정 중에는 기판 뒤쪽으로 하향력을 유지하면서 패드 및 테이블을 회전시킨다. 연마 작용을 하며 화학적으로 반응성인 용액(통상적으로는 "슬러리"라고 함)을 연마 중에 패드에 도포한다. 이 슬러리는 연마될 막과 화학적으로 반응하여 연마 공정을 개시한다. 슬러리가 웨이퍼/패드 경계면에 제공되기 때문에 기판에 대한 패드의 회전 운동에 의해 연마 공정이 용이해진다. 절연체 상에서 소정의 막이 제거될 때까지 이러한 방식으로 연마를 계속한다. 슬러리 조성물은 CMP 단계에서 중요한 요소이다. 산화제, 연마제 및 기타 유용한 첨가제의 선택에 따라 연마용 슬러리를 제조하여 표면 결함, 흠, 부식 및 침식은 최소화하면서 원하는 연마율로 금속층을 효과적으로 연마할 수 있다. 또한, 현재 집적 회로 기술에 사용되는, 티타늄, 질화티타늄, 탄탈, 질화탄탈 등과 같은 기타 박막 재료에 대한 연마 선택성을 조절하기 위해 연마용 슬러리를 사용할 수 있다.

통상적으로, CMP 연마용 슬러리는 산화성 수성 매질 중에 현탁되어 있는 실리카 또는 알루미늄과 같은 연마 재료를 함유한다. 예를 들어, 유(Yu) 등의 미국 특허 제5,244,534호에서는 밑에 있는 절연층은 거의 제거하지 않으면서 텅스텐을 예측가능한 제거율로 제거하는 데 유용한, 알루미늄, 과산화수소, 및 수산화칼륨 또는 수산화암모늄을 함유하는 슬러리를 보고하고 있다. 유 등의 미국 특허 제5,209,816호는 알루미늄 연마에 유용한, 수성 매질 중의 과염소산, 과산화수소 및 고형 연마 재료를 포함하는 슬러리를 개시하고 있다. 카디엔(Cadien) 및 펠러(Feller)의 미국 특허 제5,340,370호는 약 0.1M의 칼륨 페리시안화물, 약 5 중량%의 실리카 및 아세트산 칼륨을 포함하는 텅스텐 연마용 슬러리를 개시하고 있다. pH를 약 3.5로 완충하기 위해 아세트산을 가한다.

베이어(Beyer) 등의 미국 특허 제4,789,648호는 황산, 질산, 아세트산 및 탈이온수와 함께 알루미늄 연마제를 사용하는 슬러리 배합물을 개시하고 있다. 미국 특허 제5,391,258호 및 제5,476,606호는 수성 매질, 연마 입자 및 실리카 제거율을 조절하는 음이온을 포함하는, 금속과 실리카의 복합물을 연마시키기 위한 슬러리를 개시하고 있다. CMP 용도로 사용하기 위한 기타 연마용 슬러리가 네빌(Neville) 등의 미국 특허 제5,527,423호, 유 등의 미국 특허 제5,364,490호, 카디엔 등의 미국 특허 제5,340,370호, 유업 특허 제5,209,816호, 메델린(Medellin)의 미국 특허 제5,157,876호, 메델린의 미국 특허 제5,137,544호 및 코테(Cote) 등의 미국 특허 제4,956,313호에 기재되어 있다.

중전 기술에서는 슬러리를 사용하여 금속 표면을 연마시킬 수 있는 여러 가지 메커니즘을 밝혀냈다. 금속 입자의 기계적 제거 및 슬러리에서의 금속 입자의 용해에 의해 연마 공정이 진행되는 경우에는 피막을 형성하지 않는 슬러리를 사용하여 금속 표면을 연마할 수 있다. 이러한 메커니즘에서는 습식 에칭을 피하기 위해 화학적 용해 속도가 느려야 한다. 그러나, 보다 바람직한 메커니즘은 금속 표면과 슬러리 중의 1종 이상의 성분(예컨대 착화제) 및(또는) 피막 형성층 간의 반응에 의해 얇은 연마성 층이 연속적으로 형성되는 경우이다. 연마성 층은 이후에 기계적인 작용에 의해 조절된 방식으로 제거한다. 기계적 연마 공정이 중단되면, 얇은 패시베이션막이 표면에 남아서 습식 에칭 과정을 조절한다. CMP 슬러리가 이러한 메커니즘을 이용하여 연마하는 경우 화학 기계적 연마 공정의 조절은 훨씬 용이해진다.

화학 기계적 연마를 사용하여 연마되는 현재의 구리 함유 기판은 Ta 및 TaN 부착 층을 사용하기도 한다. Ta 및 TaN은 화학적으로 매우 수동적이며 기계적으로 매우 경질이므로 연마에 의해 제거되기 어렵다. 높은 Cu:Ta 선택성으로 수행되는 단일 슬러리를 사용하는 경우에는 Ta에 대한 장기간의 연마 시간이 요구되는데, 즉 구리에 대해 상당한 과연마 시간이 요구되며, 그러는 중에 팽출 및 침식 성능이 상당히 열화된다.

몇몇 관련 Cu 화학이 공개된 문헌에서 논의되어 있지만, 이들 각각은 구리 및 탄탈륨을 모두 포함하는 기판에 유용한 화학 기계적 연마용 슬러리의 중요한 요건 전부를 성공적으로 해결하는 방법을 제공하지 못하였다. 결과적으로, 구리 및 탄탈륨 함유 기판을 성공적으로 연마시키는 데 사용할 수 있는 1종 이상의 CMP 슬러리를 필요로 하고 있다.

#### <발명의 요약>

본 발명은 구리 및 탄탈륨 또는 질화탄탈륨 함유 기판의 구리 부분을 선택적으로 연마시킬 수 있는 제1 화학 기계적 연마용 슬러리에 관한 것이다.

본 발명은 또한 구리 및 탄탈륨 및(또는) 질화탄탈륨 함유 기판의 탄탈륨 및(또는) 질화탄탈륨 부분을 선택적으로 연마시킬 수 있는 제2 화학 기계적 연마용 슬러리에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 구리 부분 및 탄탈륨 및(또는) 질화탄탈륨 부분을 포함하는 기판을 연마시키기 위하여 제1 및 제2 화학 기계적 연마용 슬러리를 순차적으로 사용하기 위한 방법에 관한 것이다.

본 발명의 다른 측면은 사용하기 전에 산화제를 별도로 혼합하여 유용한 CMP 슬러리를 제공하는, 산화제가 없는 제1 및 제2 화학 기계적 연마용 슬러리 전구체에 관한 것이다.

본 발명은 제1 화학 기계적 연마용 슬러리에 관한 것이다. 제1 화학 기계적 연마용 슬러리는 1종 이상의 연마제, 1종 이상의 산화제, 1종 이상의 착화제 및 1종 이상의 유기 아미노 화합물을 포함한다. 제1 연마용 슬러리의 바람직한 실시태양은 알루미늄, 1종 이상의 산화제, 타르타르산, 벤조트리아졸 및 1종 이상의 유기 아미노 화합물을 포함하는 조성물이다.

본 발명은 또한 1종 이상의 연마제, 1종 이상의 산화제 및 아세트산을 포함하여 산화제 대 아세트산의 중량비가 약 10보다 큰 제2 화학 기계적 연마용 슬러리를 포함한다. 제2 화학 기계적 연마용 슬러리의 바람직한 실시태양은 알루미늄의 수분산액, 과산화수소, 약 0.01 내지 약 3.0 중량%의 아세트산 및 약 0.01 내지 약 0.2 중량%의 벤조트리아졸을 포함하며, 산화제 대 아세트산의 중량비가 약 10보다 크고 pH가 약 4 내지 약 9인 조성물이다.

본 발명은 또한 탄탈륨 또는 질화탄탈륨으로부터 선택된 부분 및 구리 부분을 포함하는 기판을 연마시키는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 1종 이상의 연마제, 1종 이상의 산화제, 1종 이상의 착화제 및 1종 이상의 유기 아미노 화합물을 포함하는 제1 수성 화학 기계적 연마용 슬러리를 기판에 가하는 단계를 포함한다. 패드를 기판과 접촉시키고 패드를 기판에 대하여 이동시킴으로써 구리 부분을 기판으로부터 제거하여 부분적으로 연마된 기판을 제공한다. 제2 슬러리를 부분적으로 연마된 기판에 가한다. 제2 화학 기계적 연마용 슬러리는 1종 이상의 연마제, 1종 이상의 산화제 및 아세트산을 포함하며, 산화제 대 아세트산의 중량비는 약 10보다 크다. 탄탈륨 또는 질화탄탈륨의 적어도 일부분은 패드를 기판과 접촉시킨 후에 패드를 기판에 대하여 이동시킴으로써 부분적으로 연마된 기판으로부터 제거하여 연마된 기판을 제공한다.

#### 본 발명의 상세한 설명

본 발명은 2개의 화학 기계적 연마용 슬러리, 및 구리 부분 및 탄탈륨 또는 질화탄탈륨 부분을 포함하는 기판을 허용가능한 속도로, 결함이 거의 없게 순차적으로 연마시키기 위해 2가지의 슬러리를 모두 사용하는 방법에 관한 것이다. 구리 및 탄탈륨 함유 기판을 연마시키는 데 함께 사용되는 것 외에, 제1 화학 기계적 연마용 슬러리는 구리 또는 구리 합금 함유 기판을 연마시키는 데 사용할 수 있고, 제2 연마용 슬러리는 탄탈륨 또는 질화탄탈륨 함유 기판을 연마시키는 데 사용할 수 있다.

본 발명의 여러가지 바람직한 실시태양의 상세 사항을 설명하기 전에, 본원에 사용되는 몇몇 용어가 정의될 것이다. 화학 기계적 연마용 슬러리 ("CMP 슬러리")는 산화제, 연마제, 착화제 및 기타 임의의 성분을 포함하는 본 발명의 유용한 생성물이다. 그러나, CMP 슬러리는 피막 형성제를 포함하지 않는다. CMP 슬러리는 반도체 박막, 집적 회로 박막 및 CMP 공정이 유용한 임의의 기타 막 및 표면이 포함될 수 있지만 이에 제한되지는 않는 다층 금속층을 연마하는 데 유용하다. 당업계의 숙련자들은 "구리" 및 "구리 함유 합금"이란 용어가 순수한 구리, 구리 알루미늄 합금을 포함하는 기판 및 Ti/TiN/Cu 및 Ta/TaN/Cu 다층의 기판층을 포함하는 기판 (이에 제한되지는 않음)을 의미한다는 것을 알기 때문에 본원에서는 이 용어들을 상호 교환적으로 사용한다.

용어 "탄탈륨" 및 "탄탈륨 함유 합금"은 본원에서 상호 교환적으로 사용되는 것으로 전도성 구리 층과 같은 전도성 층 아래에 있는 탄탈륨 및(또는) 질화탄탈륨 부착 층을 말한다.

제1 화학 기계적 연마용 슬러리는 집적 회로, 박막, 다층 반도체 및 웨이퍼를 포함하는 군으로부터 선택된 기판과 관련된 금속, 특히 구리 및 구리 합금 함유 금속 층을 연마하는 데 유용하다.

#### 1. 제1 화학 기계적 연마용 슬러리

제1 CMP 슬러리는 구리 함유 기판의 구리 부분을 고속 연마하는 데 가장 유용하다. 제1 화학 기계적 연마용 슬러리는 구리 외의 다른 금속층을 연마하는 데 유용할 수도 있다.

제1 CMP 슬러리는 1종 이상의 산화제를 포함한다. 산화제는 기판 금속 층 또는 층들을 상응하는 산화물, 수산화물 또는 이온으로 산화시키는 것을 돕는다. 예를 들면, 제1 CMP 슬러리 중에 있는 산화제는 금속 층을 상응하는 산화물 또는 수산화물로, 예를 들면 티타늄을 산화티타늄으로, 텅스텐을 산화텅스텐으로, 구리를 산화구리로, 알루미늄을 산화알루미늄으로 산화시키는 데 사용될 수 있다. 산화제는 제1 CMP 슬러리 내로 혼입되었을 때 각각의 산화물 층을 제거하면서 금속을 기계적으로 연마시켜 티타늄, 질화티타늄, 탄탈륨, 구리, 텅스텐, 알루미늄 및 알루미늄 합금, 예컨대 알루미늄/구리 합금, 및 이들의 다양한 혼합물 및 조합물을 포함하는 금속 및 금속 기재 성분을 연마시키는 데 유용하다.

본 발명의 제1 CMP 슬러리에 사용되는 산화제는 1종 이상의 무기 또는 유기 과산화물 (per-compound)이다. 문헌 [Hawley's Condensed Chemical Dictionary]에 정의된 과산화물은 1개 이상의 퍼옥시기 (-O-O-)

를 함유하는 화합물 또는 자신의 최고 산화 상태에 있는 원소를 함유하는 화합물이다. 1개 이상의 퍼옥시기를 함유하는 화합물의 예로는 과산화수소 및 그의 부가물, 예컨대 과산화수소 요소 및 과탄산수소 요소, 유기 과산화물, 예컨대 과산화벤질, 과아세트산 및 디-t-부틸 과산화물, 모노퍼슬페이트 ( $SO_5$ ), 디퍼슬페이트 ( $S_2O_8$ ), 및 과산화나트륨을 들 수 있지만 이들로 제한되지는 않는다.

자신의 최고 산화 상태에 있는 원소를 함유하는 화합물의 예로는 과요오드산, 과요오드산염, 과브롬산, 과브롬산염, 과염소산, 과염소산염, 과붕소산, 과붕소산염 및 과망간산염이 포함되지만, 이들로 제한되지는 않는다. 전기화학적 전위 요건을 충족시키는 비과산화물의 예로는 브롬산염, 염소산염, 크롬산염, 요오드산염, 요오드산 및 질산세륨암모늄과 같은 세륨 (IV) 화합물을 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.

산화제로는 과아세트산, 과산화수소 요소, 과산화수소, 모노과황산, 디과황산, 이들의 염, 및 요소와 과산화수소의 혼합물을 비롯한 이들의 혼합물이 바람직하다. 가장 바람직한 산화제는 과산화수소와 요소의 혼합물이다.

산화제는 약 0.3 내지 약 30.0 중량% 범위의 양으로 제1 화학 기계적 연마용 슬러리 중에 존재할 수 있다. 산화제는 약 0.3 내지 약 17.0 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 12.0 중량% 범위의 양으로 본 발명의 제1 CMP 슬러리 중에 존재하는 것이 바람직하다.

산화제로 과산화수소 요소가 사용될 수 있다. 과산화수소 요소는 과산화수소 34.5 중량% 및 요소 65.5 중량%로 이루어져 있기 때문에 상기한 산화제 로딩을 달성하기 위해서는 본 발명의 CMP 슬러리에 더 많은 양의 과산화수소 요소가 포함되어야 한다. 예를 들어, 산화제 0.5 내지 12.0 중량%는 과산화수소 요소의 경우 3배가 더 많은 양, 즉 1.5 내지 36.0 중량%에 해당된다.

과산화수소 요소를 포함하는 제1 CMP 슬러리는 과산화 요소를 물과 혼합하는 방법, 및 수용액 중에 요소와 과산화수소를 약 0.75:1 내지 약 2:1 범위의 몰비로 혼합하여 과산화수소 요소 산화제를 얻는 방법을 비롯한 여러가지 방법으로 합할 수 있다.

본 발명의 제1 CMP 슬러리는 기판 표면 상에 패시베이션 (passivation) 층을 형성시킨다. 패시베이션 층이 형성된다면, 제1 CMP 슬러리 중의 연마제 성분으로 금속 산화물을 기판 표면으로부터 보다 용이하게 연마시키기 위하여 패시베이션 층을 방해할 수 있는 것이 중요하게 된다. 패시베이션 층을 방해하기 위하여 제1 CMP 슬러리 중에 포함되는 화합물의 한 종류가 착화제이다. 유용한 착화제로는 산, 예컨대 시트르산, 락트산, 말론산, 타르타르산, 숙신산, 아세트산, 옥살산 및 다른 산, 및 또한 아미노산 및 아미노 알산, 인산, 포스포산 및 그들의 염을 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 바람직한 제1 CMP 슬러리 착화제는 타르타르산이다.

착화제는 제1 CMP 슬러리 중에 약 0.2 내지 약 5.0 중량%의 양으로, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3.0 중량%의 양으로 존재하게 된다.

본 발명의 제1 CMP 슬러리는 1종 이상의 유기 아미노 화합물을 포함하게 된다. 유기 아미노 화합물은 연마된 기판 상에 흡수되어 기판 물질의 제거를 억제시킨다. 제1 CMP 슬러리 중의 유용한 유기 아미노 화합물로는 알릴아민, 알릴 아민, 아미노산, 요소, 요소의 유도체 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 유기 아미노 화합물은 장쇄 알릴아민 및 알콜아민이다. donde "장쇄 알릴아민"이란 예를 들면 노닐아민 및 도데실아민을 비롯한, 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알릴아민을 말한다. 유용한 알콜아민의 예로는 모노에탄올아민 및 트리에탄올아민을 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 요소의 유용한 유도체의 예로는 비요소를 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 바람직한 유기 아미노 화합물은 장쇄 알릴아민, 도데실아민이다. 바람직한 알콜아민은 트리에탄올아민이다.

유기 아미노 화합물은 제1 CMP 슬러리 중에 약 0.005 내지 약 10.0 중량% 범위의 양으로 존재해야 한다. 보다 바람직하게, 유기 아미노 화합물은 제1 CMP 슬러리 중에 약 0.01 내지 약 5.0 중량% 범위의 양으로 존재한다.

본 발명의 제1 CMP 슬러리는 임의의 막형성제를 포함할 수 있다. 막형성제는 금속 층의 표면 상에 금속 산화물의 패시베이션층 및 용해 억제 층들의 형성을 용이하게 할 수 있는 임의의 화합물 또는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 기판 표면 층의 패시베이션은 기판 표면의 습식 에칭을 막는 데 중요하다. 유용한 막형성제는 질소 함유 시클릭 화합물, 예컨대 이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조이미다졸 및 벤조티아졸 및 히드록시, 아미노, 이미노, 카르복시, 머캅토, 니트로 및 알킬 치환된 기를 갖는 이들의 유도체, 및 또한 요소, 티오요소 등이다. 바람직한 막형성제는 벤조트리아졸 ("BTA")이다.

임의의 막형성제는 본 발명의 제1 CMP 슬러리 중에 약 0.01 중량% 내지 약 1.0 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 막형성제가 약 0.01 내지 약 0.2 중량%의 양으로 제1 CMP 슬러리 중에 존재하는 것이 바람직하다.

제1 CMP 슬러리 중에 포함되는 BTA 또는 다른 막형성제는 슬러리 중에서 연마제의 균일한 분산을 불안정화시킬 수 있다. 제1 CMP 슬러리를 침강, 응집 및 분해에 대하여 안정화시키기 위하여, 각종의 임의의 CMP 슬러리 첨가제, 예컨대 계면활성제, 안정화제 또는 분산제를 사용할 수 있다. 계면활성제를 제1 CMP 슬러리에 첨가하는 경우, 이것은 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제일 수 있거나 또는 2종 이상의 계면활성제들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 계면활성제의 첨가가 웨이퍼의 웨이퍼내 불균일성 (within-wafer-non-uniformity; W1WNU)을 감소시키는 데 유용할 수 있으므로 웨이퍼의 표면을 개선시키고 웨이퍼 결함을 감소시킬 수 있다는 것을 알게되었다.

일반적으로, 제1 CMP 슬러리 중에 사용될 수 있는 계면활성제와 같은 임의의 첨가제의 양은 슬러리의 효과적인 안정화를 달성하기 위해 충분해야 하며, 통상적으로 선택된 특정 계면활성제 및 금속 산화물 연마제의 표면 성질에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 소정의 계면활성제가 충분치 않게 사용된다면, CMP 슬러리 안정화 효과가 거의 없거나 전혀 없을 것이다. 한편, CMP 슬러리에 너무 많은 계면활성제를 사용하면 슬러리에 원치않은 거품 및(또는) 응집을 일으킬 수 있다. 결과적으로, 계면활성제와 같은 안정

화제는 일반적으로 본 발명의 슬러리에 약 0.001 내지 약 0.2 중량%, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.1 중량% 범위의 양으로 존재해야 한다. 또한, 첨가제를 슬러리에 직접 가하거나, 공지된 기술을 이용하여 금속 산화를 연마제의 표면 상에서 처리할 수 있다. 어떠한 경우든지 첨가제의 양을 조절하여 연마용 슬러리의 원하는 농도를 달성한다. 제1 CMP 슬러리 중에 사용되기에 유용한 바람직한 계면활성제로는 도데실 술페이트 나트륨염, 나트륨 라우릴 술페이트, 도데실 술페이트 암모늄염 및 그의 혼합물이 있다. 바람직한 계면활성제의 예로는 유니온 카바이드(Union Carbide)에 의해 제조된 트리톤(TRITON;등록) DF-16 및 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스(Air Products and Chemicals)에 의해 제조된 서피놀(SURFYNOL;등록)이 있다.

CMP 공정을 용이하게 조절하기 위해 본 발명의 제1 CMP 슬러리의 pH를 약 2.0 내지 약 12.0, 바람직하게는 약 4.0 내지 약 8.0 범위 내로 유지시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 CMP 슬러리의 pH는 임의의 공지된 산, 염기 또는 아민을 사용하여 조절될 수 있다. 그러나, 제1 CMP 슬러리 내로 원치않는 금속 성분이 도입되는 것을 막기 위해서는 금속 이온을 전혀 함유하지 않는 산 또는 염기, 예컨대 수산화암모늄 및 아민, 또는 질산, 인산, 황산 또는 유기산을 사용하는 것이 바람직하다.

## 11. 제2 화학 기계적 연마용 슬러리

제2 CMP 슬러리는 구리에 대해서는 낮은 연마 속도를, 탄탈를 또는 질화탄탈를에 대해서는 통상적인 연마 속도를 나타내도록 제조된다. 그러므로, 제2 CMP 슬러리는 구리 대 탄탈를의 연마 선택성이 약 2 대 1 미만, 가장 바람직하게는 약 1 대 5 미만인 것이 바람직하다.

제2 CMP 슬러리는 1종 이상의 산화제를 포함한다. 산화제는 기판 금속 층 또는 층들을 상응하는 산화물, 수산화물 또는 이온으로 산화시키는 것을 돕는다. 예를 들면, 제2 CMP 슬러리 중에 있는 산화제는 금속 층을 상응하는 산화물 또는 수산화물로, 예를 들면 탄탈를을 산화탄탈를으로 산화시키는 데 사용될 수 있다. 산화제는 제2 CMP 슬러리 내로 혼입되었을 때 각각의 산화물 층을 제거하면서 금속을 기계적으로 연마시켜 티타늄, 질화티타늄, 탄탈를, 구리, 텅스텐, 알루미늄 및 알루미늄 합금, 예컨대 알루미늄/구리 합금, 및 이들의 다양한 혼합물 및 조합물을 포함하는 금속 및 금속 기재 성분들을 연마시키는 데 유용하다.

본 발명의 제2 CMP 슬러리에 사용되는 산화제는 1종 이상의 무기 또는 유기 과산화물(per-compound)이다. 문헌 [Hawley's Condensed Chemical Dictionary]에 정의된 과산화물은 1개 이상의 퍼옥시기(-O-O-)를 함유하는 화합물 또는 자신의 최고 산화 상태에 있는 원소를 함유하는 화합물이다. 1개 이상의 퍼옥시기를 함유하는 화합물의 예로는 과산화수소 및 그의 부가물, 예컨대 과산화수소 요소 및 과탄산수소 요소, 유기 과산화물, 예컨대 과산화벤질, 과아세트산 및 디-t-부틸 과산화물, 모노퍼술페이트( $SO_4^{\cdot-}$ ), 디퍼술페이트( $S_2O_8^{\cdot-}$ ), 및 과산화나트륨을 들 수 있지만 이들로 제한되지는 않는다.

자신의 최고 산화 상태에 있는 원소를 함유하는 화합물의 예로는 과요오드산, 과요오드산염, 과브롬산, 과브롬산염, 과염소산, 과염소산염, 과불소산, 과불소산염 및 과망간산염이 포함되지만, 이들로 제한되지는 않는다. 전기화학적 전위 요건을 충족시키는 비과산화물의 예로는 브롬산염, 염소산염, 크롬산염, 요오드산염, 요오드산 및 질산세륨암모늄과 같은 세륨(IV) 화합물을 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.

유용한 산화제의 비제한적인 예로는 과아세트산, 과산화수소 요소, 과산화수소, 모노과황산, 디과황산, 이들의 염, 및 요소와 과산화수소의 혼합물을 비롯한 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 바람직한 산화제는 과산화수소이다.

산화제는 약 0.3 내지 약 30.0 중량% 범위의 양으로 제2 화학 기계적 연마용 슬러리 중에 존재할 수 있다. 산화제는 약 0.3 내지 약 17.0 중량%, 가장 바람직하게는 약 1.0 내지 약 12.0 중량% 범위의 양으로 본 발명의 제2 CMP 슬러리 중에 존재하는 것이 바람직하다.

제2 CMP 슬러리에 포함되는 화합물의 한 종류가 착화제이다. 유용한 착화제로는 산, 예컨대 시트르산, 락트산, 타르타르산, 숙신산, 아세트산, 옥살산 및 다른 산, 및 또한 아미노산 및 아미노 황산, 인산, 포스포산 및 그들의 염을 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 바람직한 착화제는 아세트산이다. 착화제는 본 발명의 제2 CMP 슬러리 중에 약 0.1 내지 약 5.0 중량%의 양으로, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 3.0 중량%의 양으로 존재하게 된다.

제2 CMP 슬러리는 착화제를 슬러리 중의 산화제의 중량에 비해 훨씬 적은 중량으로 포함하는 것이 중요하다. 제2 CMP 슬러리는 산화제 대 착화제의 중량비가 약 10 초과, 바람직하게는 약 25 초과이어야 한다.

본 발명의 제2 CMP 슬러리는 임의의 막형성제를 포함할 수 있다. 막형성제는 금속 층의 표면 상에 금속 산화물의 패시베이션층 및 용해 억제 층들의 형성을 용이하게 할 수 있는 임의의 화합물 또는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 기판 표면 층의 패시베이션은 기판 표면의 습식 에칭을 막는 데 중요하다. 유용한 막형성제는 질소 함유 시클릭 화합물, 예컨대 이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조이미다졸 및 벤조티아졸 및 히드록시, 아미노, 이미노, 카복시, 메캅토, 니트로 및 알킬 치환된 기를 갖는 이들의 유도체, 및 또한 한 요소, 티오요소 등이다. 바람직한 막형성제는 벤조트리아졸("BTA")이다. 막형성제는 제2 CMP 슬러리 중에 약 0.01 중량% 내지 약 1.0 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 막형성제가 약 0.01 내지 약 0.5 중량%의 양으로 제2 CMP 슬러리 중에 존재하는 것이 바람직하다.

제2 CMP 슬러리 중에 포함되는 BTA 또는 다른 막형성제는 슬러리 중에서 연마제의 균일한 분산을 불안정화시킬 수 있다. 제2 CMP 슬러리를 첨가, 용집 및 분해에 대하여 안정화시키기 위하여, 각종의 임의의 CMP 슬러리 첨가제, 예컨대 계면활성제, 안정화제 또는 분산제를 사용할 수 있다. 계면활성제를 제2 CMP 슬러리에 첨가하는 경우, 이것은 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제일 수 있거나 또는 2종 이상의 계면활성제들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 계면활성제의 첨가가 웨이퍼의 웨이퍼내 불균일성(非均性)을 감소시키는 데 유용할 수 있으므로 웨이퍼의 표면을 개선시키고 웨이퍼 결함을 감소시킬 수 있다는 것을 알게되었다.

일반적으로, 제2 CMP 슬러리 중에 사용될 수 있는 계면활성제와 같은 임의의 첨가제의 양은 슬러리의 효과적인 안정화를 달성하기 위해 충분해야 하며, 통상적으로 선택된 특정 계면활성제 및 금속 산화물 연마제의 표면 설정에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 소정의 계면활성제가 충분치 않게 사용된다면, CMP 슬러리 안정화 효과가 거의 없거나 전혀 없을 것이다. 한편, 제2 CMP 슬러리에 너무 많은 계면활성제를 사용하면 슬러리에 원치않은 거품 및(또는) 응집을 일으킬 수 있다. 결과적으로, 계면활성제와 같은 안정화제는 일반적으로 제2 슬러리에 약 0.001 내지 약 0.2 중량%, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.1 중량% 범위의 양으로 존재해야 한다. 또한, 첨가제를 슬러리에 직접 가하거나, 공지된 기술을 이용하여 금속 산화물 연마제의 표면 상에서 처리할 수 있다. 어떠한 경우든지 첨가제의 양을 조절하여 제2 연마 슬러리의 원하는 농도를 달성한다. 바람직한 계면활성제로는 도데실 술페이트 나트륨염, 나트륨 라우릴 술페이트, 도데실 술페이트 암모늄염 및 그의 혼합물이 있다. 바람직한 계면활성제의 예로는 유니온 카바이드(Union Carbide)에 의해 제조된 트리톤(TRITON;등록) DF-16 및 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스(Air Products and Chemicals)에 의해 제조된 서피놀(SURFYNOL;등록)이 있다.

CMP 공정을 용이하게 조절하기 위해 본 발명의 제2 CMP 슬러리의 pH를 약 2.0 내지 약 12.0, 바람직하게는 약 4.0 내지 약 9.0 범위 내로 유지시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 CMP 슬러리의 pH는 임의의 공지된 산, 염기 또는 아민을 사용하여 조절될 수 있다. 그러나, 본 발명의 CMP 슬러리 내로 원치않은 금속 성분이 도입되는 것을 막기 위해서는 금속 이온을 전혀 함유하지 않는 산 또는 염기, 예컨대 수산화암모늄 및 아민, 또는 질산, 인산, 황산 또는 유기산을 사용하는 것이 바람직하다. 제2 CMP의 슬러리의 pH는 약 4 내지 약 7.5인 것이 가장 바람직하다.

### III. 연마제

본 발명의 제1 및 제2 CMP 슬러리는 연마제를 포함한다. 연마제는 통상적으로 금속 산화물 연마제이다. 금속 산화물 연마제는 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 게르마니아, 실리카, 세리아 및 그의 혼합물을 포함하는 군에서 선택할 수 있다. 본 발명의 CMP 슬러리는 약 0.5 내지 약 15.0 중량% 이상의 연마제를 포함하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명의 제1 및 제2 CMP 슬러리는 약 1.5 내지 약 6.0 중량%의 연마제를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

금속 산화물 연마제는 당업계의 숙련자에게 공지되어 있는 임의의 기술에 의해 제조될 수 있다. 금속 산화물 연마제는 열-겔법, 열수법 또는 플라즈마법과 같은 임의의 고온 방법, 또는 열분해법 또는 침강 금속 산화물의 제조 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 금속 산화물은 열분해법 또는 침강 연마제가 바람직하고, 열분해법 실리카 또는 열분해법 알루미늄과 같은 열분해법 연마제가 보다 바람직하다. 예를 들어, 열분해법 금속 산화물의 제조는 수소 및 산소 불꽃에서 적당한 공급원 증기(예컨대 알루미늄 연마제에 대해서는 염화 알루미늄)를 가수분해시키는 것을 포함하는 공지된 방법이다. 대략 구형의 모양을 갖는 응응 입자가 응소 공정으로 형성되며, 이들은 공정 파라미터에 의해 달라진다. 알루미늄과 유사한 산화물의 응응된 입자(통상 1차 입자라고 함)는 그들의 접촉 지점에서 충돌하여 서로 융합되어 분지된 3차원의 새형 집합체를 형성한다. 집합체를 파괴하는 데 필요한 힘은 상당히 크다. 냉각 및 수집 중에 집합체는 약간의 기계적인 임팩트를 일으켜서 덩어리를 형성할 수 있는 추가의 충돌을 겪는다. 덩어리는 반데르 발스력에 의해 서로 느슨하게 유지되는 것으로 생각되며, 그 반대일 수도 있는데, 즉, 적당한 매질에서 적당한 분산력에 의해 탈응집될 수 있다.

침강 연마제는 높은 염 농도, 산 또는 기타 응고제의 영향하에 수성 매질에서 소정 입자로 응고시키는 것과 같은 통상의 기술로 제조될 수 있다. 당업계의 숙련자에게 알려져 있는 통상의 기술에 의해 입자를 여과, 세척, 건조하고, 다른 반응 생성물의 잔류물로부터 분리한다.

바람직한 금속 산화물은 문헌 [S. Brunauer, P.H. Emmet 및 I. Teller, J. Am. Chemical Society, Volume 60, Page 309 (1938)]의 방법으로 계산된, 보통 BET라고 언급되는 표면적이 약 5 내지 약 430 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 약 30 내지 약 170 m<sup>2</sup>/g의 범위일 것이다. IC 산업에서의 엄격한 순도 조건으로 인해, 바람직한 금속 산화물은 고순도여야 한다. 고순도란 원료 불순물 및 미량의 공정 오염물로부터의 총 불순물 함량이 통상 1% 미만, 바람직하게는 0.01% (즉, 100 ppm) 미만인 것을 의미한다.

본 발명의 분산액에 유용한 금속 산화물 연마제는 금속 산화물 집합체 또는 개별적인 단일 입자로 이루어질 수 있다. 분원에서 사용되는 용어 "입자"란 1층 이상의 1차 입자의 집합체 및 개별적인 단일 입자 모두를 말하는 것이다.

금속 산화물 연마제는 입도 분포가 약 1.0 미크론 미만이고 (즉, 모든 입자는 직경이 1.0 미크론 미만이고), 평균 입경은 약 0.4 미크론 미만이고, 연마제 집합체들 간에 반데르 발스력을 반발해서 극복하기에 충분한 힘을 갖는 금속 산화물 입자로 구성되는 것이 바람직하다. 이러한 금속 산화물 연마제가 연마 중에 균형, 패인 자국, 뾰족 자국 및 다른 표면 결함을 최소화하거나 없애는 데 효과적이라는 것을 알아내었다. 본 발명에서의 입도 분포는 투과 전자 현미경(TEM)과 같은 공지된 기술을 이용하여 측정할 수 있다. 평균 입경이란 TEM 이미지 분석법을 이용할 경우, 즉, 입자의 횡단면적을 기초로 동일한 평균 구 직경을 말한다. 금속 산화물 입자의 표면 전위 또는 수화력이 입자 간 반데르 발스 인력을 반발해서 극복하기에 충분해야 한다.

또다른 바람직한 실시태양에서, 금속 산화물 연마제는 1차 입경이 0.4 미크론 (400 nm) 미만이고, 표면적이 약 10 내지 약 250 m<sup>2</sup>/g 범위인 분리된 개별적인 금속 산화물 입자로 이루어질 수 있다.

바람직하게는, 금속 산화물 연마제를 고체 약 3 내지 약 45%, 바람직하게는 10 내지 20% 포함하는 금속 산화물의 진한 수분산액으로서 연마용 슬러리의 수성 매질에 혼입시킨다. 금속 산화물의 수분산액은 금속 산화물 연마제를 탈이온수와 같은 적당한 매질에 천천히 첨가하여 콜로이드 분산액을 형성하는 것과 같은 통상적인 기술을 이용하여 제조할 수 있다. 분산액은 통상적으로 금속 산화물의 수용액을 당업계의 숙련자에게 알려져 있는 고전단 혼합 조건에서 얻을 수 있다. 이 슬러리의 pH는 콜로이드 안정성을 최대화하기 위해 등전점에서 벗어나도록 조절할 수 있다.

#### IV. 임의의 첨가제

기타 공지된 연마용 슬러리 첨가제를 제1 CMP 슬러리 및(또는) 제2 CMP 슬러리 내에 혼입할 수 있다. 임의의 첨가제 중 하나는 티타늄 및 탄탈륨과 같은 웨이퍼 중의 차단층의 연마율을 더 개선시키거나 또는 향상시키기 위하여 제1 및(또는) 제2 CMP 슬러리에 첨가될 수 있는 무기 산 및(또는) 그의 염이다. 유용한 무기 첨가제들로는 황산, 인산, 포스포산, 질산, HF산, 불화암모늄, 술페이트, 포스페이트, 포스포네이트 및 플루오라이드의 암모늄염, 칼륨염, 나트륨염 또는 다른 양이온염을 들 수 있다.

#### V. 제1 및 제2 CMP 슬러리의 제조 및 사용 방법

본 발명의 제1 및 제2 CMP 슬러리는 당 업계의 기술자들에게 공지되어 있는 통상적인 기술을 사용하여 제조할 수 있다. 통상적으로는, 산화제 및 다른 비연마제 성분들을 소정의 농도로 저전단 조건 하에서 상기 성분들이 매질 중에 완전히 용해될 때까지 수성 매질, 예컨대 탈이온수 또는 증류수 내로 혼입시킨다. 열분해법 알루미늄과 같은 금속 산화물 연마제의 농축 분산액을 매질에 첨가하여 최종 CMP 슬러리 중에서 의 소정의 연마제 부하량으로 희석시킨다.

본 발명의 제1 및 제2 CMP 슬러리는 슬러리 첨가제들을 모두 포함하는 1 패키지 시스템으로서 공급될 수 있다. 산화제, 특히 과산화수소를 함유하는 CMP 슬러리를 운반하는 것에 관한 문제점 때문에, 본 발명의 제1 및 제2 CMP 슬러리를 산화제 또는 산화제들을 제외한 모든 성분들을 함유하는 CMP 전구체로서 제조하고 포장하여 소비자에게 운반하고, 사용 전에 소비자의 재량으로 과산화수소 또는 임의의 산화제를 합하는 것이 바람직하다. 그러므로, 본 발명의 한 측면은 건조 또는 수성 형태의 촉매, 연마제 및 안정화제를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분들은 포함하지만 산화제는 없는 제1 및 제2 CMP 조성물 및(또는) 슬러리 전구체에 관한 것이다. 제1 및 제2 CMP 전구체는 사용 전에 1종 이상의 산화제와 별도로 혼합한다.

과산화수소 요소를 포함하는 본 발명의 제1 및 제2 CMP 슬러리는 과산화수소를 요소 및 임의의 다른 유용한 슬러리 성분들을 포함하는 슬러리 전구체에 첨가하여 과산화수소 함유 CMP 슬러리를 제공함으로써 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

본 발명의 바람직한 슬러리 전구체는 요소와 1종 이상의 금속 산화물 연마제의 건조 또는 수성 혼합물을 포함하게 된다. 요소 함유 슬러리 전구체 내로 혼입할 수 있는 추가의 성분들은 제1 및 제2 CMP 슬러리에서 유용하다.

본 발명의 CMP 슬러리가 임의 형태의 금속 층을 연마시키는 데 사용될 수 있지만, 본 발명의 제1 화학 기계적 연마용 슬러리는 구리 연마 속도는 높고 탄탈륨 및 질화탄탈륨 연마 속도는 낮은 것으로 밝혀졌다. 또한, 제2 화학 기계적 연마용 슬러리는 구리 층에 대하여 바람직한 낮은 연마 속도를 나타내는 한편, 탄탈륨 유전 절연층에 대해서는 바람직한 높은 연마 속도를 나타낸다.

제1 및 제2 CMP 슬러리는 웨이퍼의 소정의 금속 층 상에서 사용하기 적절한 임의의 표준 연마 장치와 함께 사용될 수 있다. 본 발명의 제1 및 제2 CMP 슬러리는 모두 유전층 상에 있는 탄탈륨 또는 질화탄탈륨 부분 및 구리 합금 함유 부분을 포함하는 기판을 연마시키는 데 가장 유용하다.

탄탈륨 또는 질화탄탈륨 부분 및 구리 부분을 포함하는 기판을 연마시키는 데 사용하는 경우, 제1 화학 기계적 연마용 슬러리를 기판에 가하고 기판을 연마기 및 연마 패드를 사용하여 종래의 수단으로 연마시킨다. 제1 CMP 슬러리를 사용하여 기판 연마를 완료하는 경우, 기판을 탈이온수 또는 다른 용매로 세척하여 부분적으로 연마된 기판으로부터 제1 CMP 슬러리를 제거해낼 수 있다. 이어서, 본 발명의 제2 CMP 슬러리를 기판에 가하고, 부분적으로 연마된 기판의 구리 부분과 비교하여 탄탈륨 또는 질화탄탈륨을 우선적으로 연마시키기 위하여 종래의 기술을 사용하여 기판을 연마시킨다. 제2 연마 단계가 완료되면, 제2 CMP 슬러리를 탈이온수 또는 다른 용매를 사용하여 기판으로부터 세척하여 추가의 가공에 대하여 준비한다.

두 연마 단계 모두에서, 제1 및(또는) 제2 CMP 슬러리를 기판에, 연마 패드에, 또는 이들 모두에 직접적으로 기판 연마 동안 조절된 방식으로 가할 수 있다. 그러나, 제1 및 제2 CMP 슬러리를 패드에 가한 후에 이 패드를 기판에 붙여 놓고, 그 후 기판 연마를 위해 패드를 기판에 대하여 이동시키는 것이 바람직하다.

제1 및 제2 CMP 슬러리는 조절가능한 조건 하에서 구리, 티타늄, 질화티타늄, 탄탈륨 및 질화탄탈륨 층을 양호한 속도로 연마한다. 본 발명의 연마용 슬러리는 반도체 집적 회로 제조의 여러 단계에서 사용하여 표면 결점 및 결함을 최소화시키면서 바람직한 연마 속도로 효과적인 연마를 제공할 수 있다.

#### 실시예

본 발명자들은 구리는 고속으로, 탄탈륨 및 질화탄탈륨 층은 보다 낮은 속도로 연마시키는 제1 CMP 슬러리, 및 탄탈륨 및 질화탄탈륨 층은 허용가능한 속도로, 구리는 제1 CMP 슬러리보다 비교적 낮은 속도로 연마시키는 제2 CMP 슬러리를 발견하였다.

하기하는 실시예는 본 발명의 바람직한 실시태양 및 본 발명의 CMP 슬러리의 바람직한 사용 방법을 설명한다.

#### <실시예 1>

본 실시예에서는, 2가지 CMP 슬러리를 사용하여 CMP 연마를 수행하였다. 제1 슬러리는 미국 일리노이주 오토라에 있는 캐보트 코퍼레이션 (Cabot Corporation)의 마이크로일렉트로닉스 머티어리얼스 디비전 (Microelectronics Materials Division)이 판매하고 있는 세미-스퍼스 (SEMI-SPERSE) (등록상표) #A355 분산액으로부터의 열분해법 알루미늄 연마제 3.0 중량%, 과산화수소 2.5 중량%, 요소 3.65 중량%, 타르타르산 1.25 중량% 및 트리톤 DF-16 계면활성제 50 ppm의 수분산액을 포함하였다. 제2 슬러리는 제1 슬러리의 모든 성분 및 도데실아민 0.015 중량%를 포함하였다. 시험한 2가지 슬러리 모두 수산화암모늄을 사

용하여 pH를 7.0으로 조정하였다.

CMP 슬러리를 2가지 방법으로 시험하였다. 각 슬러리 중의 Cu 및 Ta 용해 속도를 전기화학 기술로 시험하였다. 장치는 파르(PAR)사의 273 전위차계 및 부식 소프트웨어를 갖는 3개의 전극 셀 중 회전 디스크 전극을 사용하였다. 전기화학 데이터는 소정의 전극을 연마제 패드와 (5.9 psi의 하향력으로) 접촉하고 있거나 또는 패드 위에 올려 있는 회전자 및 해당 금속을 500 rpm (또는 19.94 m/초 최대)으로 회전시켰다. 따라서 금속 표면이 연마될 때와 연마된 후에 금속의 용해 속도를 측정할 수 있다. 전자의 값은 연마 중 화학적인 용해 속도의 대략적인 측정인 것으로 여겨지며, 후자의 값은 주어진 슬러리에서의 금속의 부식 속도를 제공한다. 통상적인 시험에서 전기화학 데이터는 개방 회로 전위에 대해 약 -0.25 V의 환원 전위에서부터 약간의 산화 전위까지 10 mV/초의 비율로 전위동력학적 극성 커브로서 기록한다. 시험 결과를 표 1의 3-4 컬럼에 열거하였다.

동일한 슬러리를 사용하여 구리 및 탄탈을 연마 속도를 3 psi의 하향력, 55 rpm의 테이블 속도 및 30 rpm의 스피ن 속도를 사용하는 IPEC 472 연마기를 사용하여 측정하였다. 슬러리를 200 ml/분의 속도로 로델(Rodel)사에 의해 제조된 IC1000/SUBA IV 패드 스택에 가하였다. 연마 데이터를 표 1의 5-6 컬럼에 기록하였다.

[표 1]

	슬러리	연마 시의 금속 용해 속도 A/분	연마 후의 금속 부식 속도 A/분	연마 시의 금속 제거 속도 A/분	Cu:Ta 선택성 비
1	알루미늄 3%, H <sub>2</sub> O 2.5%, 요소 3.65%, 타르타르산 1.25%, 트리톤 DF-16 50 ppm	Cu: 240 Ta: 140	Cu: 36 Ta: 0.4	Cu: 2750 Ta: 415	6.6:1
2	1 + 도데실아민 0.015%	Cu: 240 Ta: 60	Cu: 4.8 Ta: 0.12	Cu: 2250 Ta: 50	45:1

소량의 도데실아민을 슬러리에 첨가하였을 때 Ta 제거가 억제되었고 Cu:Ta 선택성 비는 약 45:1로 상당히 증가하였다. 이는 유기 아미노 화합물 함유 슬러리가 Ta에서는 연마가 중단되기 때문에 구리 연마용 슬러리로 사용하는 데 보다 적합하게 만든다는 것을 알 수 있다.

표 1의 결과는 전기화학 시험에서 관찰된 경향이 연마에서도 재현된다는 것을 시사하는 것이다. 즉, 도데실아민은 연마 시의 Ta 용해 속도, 따라서 연마 속도를 구리에 대하여 측정된 것보다 두드러지게 억제한다. 따라서 도데실아민은 Ta에 대한 용해 억제제이다.

#### <실시예 2>

본 실시예에서는 본 발명의 제2 CMP 슬러리의 산화제 및 착화제의 중량비에 따른 구리 및 탄탈을 용해 속도의 영향을 연구하였다. 본 실시예는 다음 조성을 갖는 CMP 슬러리를 사용하였다: 타르타르산 1.25 중량%; 표 2에 나타난 양의 과산화수소; 알루미늄 연마제 (M-A355) 3.0 중량%; 트리톤 DF-16 계면활성제 50 ppm; 나머지는 탈이온수. 슬러리의 pH는 수산화알루미늄을 사용하여 7.0으로 조정하였다.

상기한 비율의 타르타르산 및 과산화수소 산화제를 갖는 슬러리를 사용한 연마 결과를 표 2에 열거하였다. 표 2에 열거한 화합물 외에, 각 슬러리는 3.65 중량%의 요소를 함유하였다. 로델사에 의해 제조된 IC1000/SUBA IV 패드 스택으로 IPEC 472 연마 기구 상에서 블랭킷 웨이퍼를 사용하여 연마 속도를 측정하였다. 웨이퍼는 3 psi의 하향력, 55 rpm의 테이블 속도, 30 rpm의 스피ن 속도 및 200 ml/분의 슬러리 유량을 사용하여 연마하였다.

[표 2]

시험 #	타르타르산 %	HP0 %	T:HP0	Cu 연마 속도, A/분	Ta 연마 속도, A/분
1	1.25	7.5	1:6	2,622	288
2	1.25	5.0	1:4	3,265	304
3	1.25	2.5	1:2	4,711	274

상기 연마 결과는 타르타르산/과산화물 중량비의 증가가 Ta 속도에 크게 영향을 미치지 않고서 Cu 제거 속도를 증가시킴을 보여준다.

기재 슬러리는 상기와 동일하게 사용하지만, 타르타르산 양 (T)을 변화시키고 과산화수소 양 (HP0)을 변화시키면서 금속의 용해 및 부식 속도를 실시예 1에 기재한 방법에 따른 전기화학 방법에 의해 측정하여 결과를 표 3에 기록하였다.



[표 3]

시험 #	타르타르산 %	HPO %	T:HPO	연마시의 Cu 용해 속도, Å/분	연마시의 Cu 부식 속도, Å/분
1	0.5	6	1:12	163	16.3
2	1	6	1:6	163	19.2
3	0.5	2	1:4	240	19.2
4	1	2	1:2	314	38.4
5	3	6	1:2	360	57.6
6	1	1	1:1	344	50.4
7	2	2	1:1	336	62.6
8	3	2	1:1	336	62.6

표 2 및 3의 결과는 구리 연마 속도가 구리에 대하여 전기화학적으로 측정된 활성에 대응하며, 두가지 모두 산화제 대 착화제의 중량비의 증가에 따라 감소되는 한편, 탄탈륨 연마 속도 및 전기화학적 용해는 조성물 변화에 의해 크게 영향을 받지 않았음을 보여준다.

<실시예 3>

실시예 2, 표 3에서 관찰된 경향을 탄탈륨 및 질화탄탈륨을 연마시키는 데 유용한 제2 화학 기계적 연마용 슬러리를 제조하기 위한 기준으로서 사용하였다. 몇가지 제2 연마용 슬러리 후보물에 대한 구리 및 탄탈륨 연마 속도를 하기 표 4에 기록하였다. 화학 기계적 연마용 슬러리 중에 사용된 알루미늄은 미국 알리노이주 오로라에 있는 캐보트 코포레이션의 마이크로알렉트로닉스 머티리얼즈 디비전이 판매하고 있는 알루미늄 분산액인 세미-스퍼스 (등록상표) W-A355로부터 회석된 열분해법 알루미늄이었다.

[표 4]

	슬러리	Cu 제거 속도, Å/분	Ta 제거 속도, Å/분	PETEOS 제거 속도, Å/분	Cu:Ta 선택성 비
1	알루미늄 2%, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5%, 타르타르산 0.5%, pH 7.0	651	337	64	1.9:1
2	알루미늄 5%, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5%, 타르타르산 0.2%, 아세트산 0.2%, 요소 2%, BTA 0.08%, 트리톤 DF-16 50 ppm, pH 6	260	244	8	1:1
3	알루미늄 3%, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5%, 아세트산 0.2%, BTA 0.08%, 트리톤 DF-16 50 ppm, pH 5.0	66	299	135	1:4.5

산화제 대 착화제의 비율을 10보다 큰 값으로 증가시키면 표 4에 나타난 바와 같이 구리 제거 속도가 상당히 감소되었다. 또한, 표 4의 데이터는 불활한 구리 착화제인 아세트산이 구리 제거 속도를 상당히 억제시키지만, 탄탈륨 제거 속도에는 크게 영향을 주지 않는다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 1종 이상의 연마제,

아세트산 및

1종 이상의 막형성제

를 포함하는(comprising) 화학 기계적 연마용 슬러리 전구체.

청구항 2. 제1항에 있어서, 아세트산이 약 0.01 내지 약 3.0 중량% 범위의 양으로 존재하는 화학 기계적 연마용 슬러리 전구체.

청구항 3. 제1항에 있어서, pH가 약 4 내지 약 9인 화학 기계적 연마용 슬러리 전구체.

청구항 4. 제1항에 있어서, 막형성제가 벤조트리아졸인 화학 기계적 연마용 슬러리 전구체.

청구항 5. 제4항에 있어서, 약 0.01 내지 약 0.5 중량%의 벤조트리아졸을 포함하는 화학 기계적 연마용 슬러리 전구체.

청구항 6. 제1항에 있어서, 연마제가 1종 이상의 금속 산화물인 화학 기계적 연마용 슬러리 전구체.

청구항 7. 제1항의 화학 기계적 연마용 슬러리 전구체 및 1종 이상의 산화제를 포함하는 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 8. 1종 이상의 연마제,

1종 이상의 산화제 및

아세트산

를 포함하며, 산화제 대 아세트산의 중량비가 약 10보다 큰 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 9. 제8항에 있어서, 막형성제를 포함하는 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 10. 제9항에 있어서, 막형성제가 벤조트리아졸인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 11. 제10항에 있어서, 약 0.01 내지 약 0.5 중량%의 벤조트리아졸을 포함하는 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 12. 제8항에 있어서, 아세트산이 약 0.01 내지 약 3.0 중량% 범위의 양으로 존재하는 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 13. 제8항에 있어서, pH가 약 4 내지 약 9인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 14. 제8항에 있어서, 연마제가 1종 이상의 금속 산화물인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 15. 제14항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 알루미늄, 세리아, 게르마니아, 실리카, 티타니아, 지르코니아 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 16. 제8항에 있어서, 연마제가 금속 산화물의 수분산액인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 17. 제16항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 약 1.0 미크론 미만의 크기 분포 및 약 0.4 미크론 미만의 평균 응집체 직경을 갖는 금속 산화물 응집체로 이루어진 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 18. 제17항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 0.400 미크론 미만의 제1 입경 및 약  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  범위의 표면적을 갖는 분리된 별개의 금속 산화물 구체들로 이루어진 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 19. 제8항에 있어서, 연마제가 침전된 연마제 또는 열분해법 연마제로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 20. 제8항에 있어서, 연마제가 알루미늄의 수분산액인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 21. 1종 이상의 연마제,

1종 이상의 산화제,

아세트산 및

1종 이상의 막형성제

를 포함하며, 산화제 대 산화제의 중량비가 약 10보다 크고 pH가 약 4 내지 약 9인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 22. 제21항에 있어서, 막형성제가 약 0.01 내지 약 0.2 중량%의 벤조트리아졸인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 23. 제21항에 있어서, 연마제가 알루미늄의 수분산액인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 24. 제23항에 있어서, 알루미늄이 약 0.5 내지 약 15.0 중량% 범위의 양으로 슬러리 중에 존재하는 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 25. 제21항에 있어서, 산화제가 과산화수소인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 26. 알루미늄의 수분산액,

과산화수소,

아세트산 약 0.01 내지 약 3.0 중량%,

벤조트리아졸 약 0.01 내지 약 0.5 중량%

를 포함하며, 알루미늄이 약 0.5 내지 약 15.0 중량%를 포함하고 산화제 대 아세트산의 중량비가 약 10보다 크고 pH가 약 4 내지 약 9인 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 27. 제26항에 있어서, 산화제 대 아세트산의 중량비가 약 25보다 큰 화학 기계적 연마용 슬러리.

청구항 28. 1종 이상의 연마제, 1종 이상의 산화제, 1종 이상의 산화제 및 1종 이상의 유기 아미노 화합물을 포함하는 제1 수성 화학 기계적 연마용 슬러리를 구리 부분 및 탄탈을 부분을 포함하는 기판에 가하는 단계,

패드를 기판과 접촉시키고 패드를 기판에 대하여 이동시켜 기판으로부터 구리 부분의 적어도 일부분을 제거함으로써 구리 부분 및 탄탈을 부분을 포함하는 부분적으로 연마된 기판을 제공하는 단계,

1종 이상의 연마제, 1종 이상의 산화제 및 1종 이상의 산화제를 포함하며, 산화제 대 산화제의 중량비가 약 10보다 큰 제2 슬러리를 부분적으로 연마된 기판에 가하는 단계,

패드를 기판과 접촉시키고 패드를 기판에 대하여 이동시켜 기판으로부터 탄탈을 부분의 적어도 일부분을

제거함으로써 연마된 기판을 제공하는 단계

를 포함하는 구리 부분 및 Ta 부분을 포함하는 기판의 연마 방법.

청구항 29. 제28항에 있어서, 제1 슬러리가 기판의 탄탈륨 부분을 연마시키는 속도보다 10배 이상 더 빠른 속도로 기판의 구리 부분을 연마시키는 방법.

청구항 30. 제28항에 있어서, 제2 슬러리가 부분적으로 연마된 기판의 구리 부분을 연마시키는 속도보다 7배 이상 더 빠른 속도로 부분적으로 연마된 기판의 탄탈륨 부분을 연마시키는 방법.

청구항 31. 제28항에 있어서, 패드를 기판과 접촉시키기 전에 제1 연마용 슬러리를 패드에 가하는 방법.

청구항 32. 제28항에 있어서, 패드를 부분적으로 연마된 기판과 접촉시키기 전에 제2 연마용 슬러리를 패드에 가하는 방법.

청구항 33. 제28항에 있어서, 제2 슬러리를 부분적으로 연마된 기판에 가하기 전에 사실상 제1 연마용 슬러리 모두를 부분적으로 연마된 기판으로부터 제거하는 방법.

청구항 34. 제28항에 있어서, 제1 슬러리와 제2 슬러리가 각각 아세트산, 시트르산, 락트산, 타르타르산, 숙신산, 옥살산, 아미노산, 그의 염 및 이들의 혼합물을 포함하는 화합물의 군으로부터 선택되는 착화제를 포함하는 방법.

청구항 35. 제34항에 있어서, 제1 슬러리에 사용되는 착화제는 타르타르산이고 제2 슬러리에 사용되는 착화제는 아세트산인 방법.

청구항 36. 제35항에 있어서, 제1 슬러리는 약 0.5 내지 약 5.0 중량%의 타르타르산을 포함하고, 제2 슬러리는 약 0.01 내지 약 3.0 중량%의 아세트산을 포함하는 방법.

청구항 37. 제28항에 있어서, 제1 슬러리 유기 아미노 화합물이 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방법.

청구항 38. 제28항에 있어서, 제1 슬러리 유기 아미노 화합물이 알릴아민, 알릴아민, 요소, 요소의 유도체 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 39. 제28항에 있어서, 제1 슬러리가 1종 이상의 유기 아미노 화합물을 약 0.005 내지 약 10.0 중량% 포함하는 방법.

청구항 40. 제28항에 있어서, 제1 슬러리가 막형성제를 포함하는 방법.

청구항 41. 제28항에 있어서, 제1 및 제2 슬러리가 각각 알루미늄, 세리아, 게르마니아, 실리카, 티타니아, 지르코니아 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 금속 산화물 연마제로부터 선택되는 연마제를 포함하는 방법.

청구항 42. 제28항에 있어서, 제1 슬러리와 제2 슬러리가 각각 금속 산화물의 수분산액인 연마제를 포함하는 방법.

청구항 43. 제42항에 있어서, 연마제가 침전된 연마제 또는 열분해법 연마제로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 44. 제28항에 있어서, 제1 슬러리와 제2 슬러리가 각각 알루미늄의 수분산액을 포함하는 방법.

청구항 45. 제28항에 있어서, 제2 슬러리의 pH가 약 4 내지 약 9인 방법.

청구항 46. 제28항에 있어서, 제2 슬러리가 막형성제를 포함하는 방법.

청구항 47. 제38항에 있어서, 막형성제가 약 0.01 내지 약 0.2 중량%의 벤조트리아졸인 방법.

청구항 48. 알루미늄, 1종 이상의 산화제, 타르타르산, 벤조트리아졸 및 1종 이상의 유기 아미노 화합물을 포함하는 제1 슬러리를 기판에 가하는 단계.

패드를 기판과 접촉시키고 패드를 기판에 대하여 이동시켜 기판으로부터 구리 부분의 적어도 일부분을 제거함으로써 부분적으로 연마된 기판을 제공하는 단계.

알루미늄의 수분산액, 과산화수소, 약 0.01 내지 약 3.0 중량%의 아세트산, 약 0.01 내지 약 0.2 중량%의 벤조트리아졸을 포함하며, 산화제 대 아세트산의 중량비가 약 10보다 크고 pH가 약 4 내지 약 9인 제2 슬러리를 부분적으로 연마된 기판에 가하는 단계.

패드를 부분적으로 연마된 기판과 접촉시키고 패드를 기판에 대하여 이동시켜 부분적으로 연마된 기판으로부터 탄탈륨, 질화탄탈륨 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 기판 부분의 적어도 일부분을 제거함으로써 연마된 기판을 제공하는 단계

를 포함하는, 구리 부분 및 탄탈륨, 질화탄탈륨 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 부분을 포함하는 기판의 연마 방법.

청구항 49. 제48항에 있어서, 제1 슬러리가 기판의 탄탈륨 또는 질화탄탈륨 부분을 연마시키는 속도보다 45배 이상 더 빠른 속도로 기판의 구리 부분을 연마시키는 방법.

청구항 50. 제48항에 있어서, 패드를 기판과 접촉시키기 전에 제1 연마용 슬러리를 패드에 가하는 방법.

청구항 51. 제48항에 있어서, 패드를 부분적으로 연마된 기판과 접촉시키기 전에 제2 연마용 슬러리를 패드에 가하는 방법.

청구항 52. 제48항에 있어서, 제2 슬러리를 부분적으로 연마된 기판에 가하기 전에 사실상 제1 연마용

슬러리 모듈을 부분적으로 연마된 기관으로부터 제거하는 방법.